

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-228035

(43)Date of publication of application : 03.09.1996

(51)Int.Cl.

H01L 51/00  
H01L 29/786

(21)Application number : 07-345454

(71)Applicant : AT &amp; T CORP

(22)Date of filing : 11.12.1995

(72)Inventor : DODABALAPUR ANANTH  
HOWARD EDAN KATZ  
TORSI LUISA

(30)Priority

Priority number : 94 353032

Priority date : 09.12.1994

Priority country : US

## (54) THIN FILM TRANSISTOR DEVICE AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the on/off ratio of source/drain currents by selecting an organic material from organic substances  $\alpha$ -nT or a group constituted of derivatives thereof, and allowing the organic material to have a specified electrical conductivity at a constant temperature.

SOLUTION: A transistor 20 is constituted of a substrate 11, source electrode 12 being a first contact, drain electrode 13 being a second contact, gate electrode 14 being a third contact, gate dielectric 15, and active layer 16 of an organic material. The organic material is a material called  $\alpha$ -nT made of a carbon isotope other than a certain type of carbon or diamond combined with another element, where (n) is ranging from 4 to 9, and is selected from a group having a substitutional group on the fourth or fifth carbon of a terminating circle. Also, the organic layer is constituted of a material having a conductivity of  $5 \times 10^{-8}$  S/cm at the most at a temperature of 20° C after deposition or rapid thermal anneal. In a material  $\alpha$ -6T ((n) is 6), the electrical conductivity can be reduced and the on/off ratio of the source/drain currents can be improved.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

10.03.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3145294

[Date of registration] 05.01.2001

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



7 2 0 0 1 0 1 2 4 4 0 3 1 4 5 2 9 4

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3145294号

(P3145294)

(45) 発行日 平成13年 3 月12日 (2001.3.12)

(24) 登録日 平成13年 1 月5日 (2001.1.5)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

H 0 1 L 51/00

H 0 1 L 29/28

29/786

29/78

6 1 8 B

請求項の数 9 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平7-345454

(22) 出願日 平成7年12月11日 (1995.12.11)

(65) 公開番号 特開平8-228035

(43) 公開日 平成8年9月3日 (1996.9.3)

審査請求日 平成10年3月10日 (1998.3.10)

(31) 優先権主張番号 3 5 3 0 3 2

(32) 優先日 平成6年12月9日 (1994.12.9)

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(73) 特許権者 390035493

エイ・ティ・アンド・ティ・コーポレーション

AT&amp;T CORP.

アメリカ合衆国 10013-2412 ニュー

ヨーク ニューヨーク アヴェニュー

オブ ジ アメリカズ 32

(72) 発明者 アナンス ドダバラブア

アメリカ合衆国, 07946 ニュージャージー,

ミリントン, ヒルトップ ロード

62

(74) 代理人 100081053

弁理士 三俣 弘文

審査官 井原 純

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 薄膜トランジスタからなる物品とその製造方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 有機半導体物質層 (16) と、

(B) 前記有機半導体物質層に接し、離間して形成された第1及び第2接点 (12、13) と、

(C) 前記第1及び第2接点の手段に離間して形成された第3接点 (14) とを備え、

この第3接点に印加された電圧を用いて第1及び第2接点の間の前記有機半導体物質層を通る電流を制御し、

(D) 前記有機半導体物質が、末端の環上の4又は5の位置の炭素に置換基がないα-n T (nは4から9までの整数)、末端の環上の4又は5の位置の炭素に置換基があるα-n T (nは4から9までの整数) 又はこれらの誘導体からなる群から選択される物質であり、(E) 20°Cにおいて $5 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ 以下の導電率を有し、20°Cにおいて $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以上の電荷

2

キャリア移動度を有することを特徴とする薄膜トランジスタ (20) からなる物品。

【請求項2】前記有機半導体物質が、前記置換基の有無にかかわらずα-6 T及びα-8 T又はこれらの誘導体から選択される物質であることを特徴とする請求項1記載の物品。

【請求項3】前記有機半導体物質が0.1重量%よりも少ないハロゲンを含むことを特徴とする請求項2記載の物品。

【請求項4】前記有機半導体物質がα-6 T又はこの誘導体であって、約313°Cの融点を有することを特徴とする請求項3記載の物品。

【請求項5】前記有機半導体物質層が2 μm以上の平均粒径の多結晶の層であることを特徴とする請求項4記載の薄膜トランジスタからなる物品。

10

3

【請求項6】前記薄膜トランジスタはソース／ドレイン電流のオン／オフ比が $10^5$ より大きいようにすることを特徴とする請求項1記載の薄膜トランジスタからなる物品。

【請求項7】前記有機半導体物質が、蒸着された状態で $5 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ 以下の導電率を有することを特徴とする請求項1記載の薄膜トランジスタからなる物品。

【請求項8】末端の環上の4又は5の位置の炭素上の置換基の有無に関わらない、 $m=4, 6$ 又は8である、 $\alpha$ - $m$ T又はこれらの誘導体の活性層からなる薄膜トランジスタの製造方法であって、この方法が、

(A) 前記 $\alpha$ - $m$ Tを準備する段階であって、この $\alpha$ - $m$ Tが、有機溶媒で5-位置で脱プロトン化した $\alpha$ -( $m/2$ )チエニルを準備する段階からなる方法により作られるような段階と、及び

(B) 基板上に前記 $\alpha$ - $m$ T層を蒸着する段階とからなり、前記 $\alpha$ - $m$ Tを作る方法が、

(C) 有機溶媒で前記脱プロトン化 $\alpha$ -( $m/2$ )チエニルを非ハロゲン化酸化試薬と接触させて、 $\alpha$ - $m$ T含有混合物が形成する段階と、及び

(D) 前記 $\alpha$ - $m$ Tを前記混合物から分離する段階とからさらになることを特徴とする薄膜トランジスタ製造方法。

【請求項9】前記脱プロトン化 $\alpha$ -( $m/2$ )チエニルが5-lithio- $\alpha$ -テルチエニルで、前記 $\alpha$ - $m$ Tが $\alpha$ -6Tであることを特徴とする請求項8の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機活性層からなる薄膜トランジスタ(TFT)、及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】薄膜トランジスタ(TFT: thin film transistor)はよく知られていて、商業的に大変な発展を見せている。例えば、アモルファスシリコン・ベースのTFTは、活性マトリクス液晶表示器の大部分で使われている。

【0003】有機活性層を有するTFTはまたよく知られ以下の論文を見るとよい。即ち、エフ・ガーニエル(F. Garnier)他著、Science, Vol. 265, 1684~1686ページ、エイチ・コエズカ(H. Koezuka)他著、Applied Physics Letters, Vol. 62(15), 1794~1796ページ、エイチ・フチガミ(H. Fuchigami)他著、Applied Physics Letters Vol. 63(10), 1372~1374ページ、ジー・ホロビッツ(G. Horowitz)他著、J. Applied Physics, Vol. 70(1), 469~475ページ、及びG. ホロビッツ(Horowitz)他著、Synthetic Metals, Vol. 41-43, 1127~1130ページの各論文を見るとよい。これらのデバイスは電界効果トランジスタ(FET)である。このようなデバイスは従来技術のTFTより

4

りも以下のようなかなりの利点を有する。即ち、潜在的により単純な(よって安い)製造工程、低温度処理の可能及び非ガラス(例えばプラスチック)基板との互換性の利点である。p型及びn型の双方の有機物質を利用するバイポーラートランジスタはまたよく知られている。例えば、米国特許の第5,315,129号を見るとよい。エス・ミヤウチ(S. Miyauchi)他著の論文、Synthetic Metals, 41-43(1991)、1155~1158ページ、はn型シリコン上のp型ポリチオフェン(polythiophene)層からなる接合FETを開示する。

【0004】しかしながら、多くの研究と努力にもかかわらず、「有機」TFTはまだ商業化には達していない。これは少なくとも従来技術の有機TFTの貧弱なデバイス特性のためである。

【0005】スイッチングトランジスタの重要なデバイス特性として、ソース／ドレイン電流のオン／オフ比がある。従来の有機TFTは比較的低いオン／オフ比を有し、例えば、エイチ・フチガミ(H. Fuchigami)他(前掲)は最近、キャリア移動度がアモルファスシリコンに相当するがオン／オフ比が約20だけであるデバイスを報告した。この論文は不純物によるキャリア散乱を減らすための半導体材料の純度向上(PTV)もまた開示する。この物質は、 $10^{-5} \sim 10^{-6} \text{ S/cm}$ の範囲の導電率を有した。

【0006】エイチ・コエズカ(H. Koezuka)他(前掲)は、ドーパされたポリピロール(高導電性高分子)コートのソース及びドレイン接点のデバイスで約 $10^5$ のチャネル電流のオン／オフ比(変調比)の達成を報告した。これらの著者によれば、これらは有機FETで達せられたオン／オフ比での最高値である。報告されたオン／オフ比は、まだ従来のFETで可能なオン／オフ比よりかなり小さいにもかかわらず、多くの有機TFTの潜在的な応用のために需要が高い。さらに、有機TFTは非常に低いキャリア移動度を有し( $2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ )、高速動作には適していない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】有機TFTの大きな潜在性を考えると、ソース／ドレイン電流の改善されたオン／オフ比を含む改善した特性を有するデバイスが望まれ、この明細書はこのようなデバイス及びその製造方法を開示する。

【0008】定義と用語解説

「有機半導体」は他の元素と組合せて一定量の炭素又は炭素の同素体(ダイヤモンドを除く)からなる物質であり、室温( $20^\circ \text{C}$ )で少なくとも $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ の電荷キャリア移動度を示す。TFTに用いる有機半導体は、 $20^\circ \text{C}$ で約 $1 \text{ S/cm}$ 以下の導電率を有する。

【0009】「p型」(「n型」)有機半導体はここでは有機半導体であり、ここでのフェルミ・エネルギーは、物質に存在する分子又は集団の最低非占有軌道のエ

5

エネルギーよりも最高占有軌道のエネルギーに近い（遠い）。この用語はまた、負キャリアよりも多く（少なく）効率的に正電荷キャリアを輸送する有機半導体を意味する。正（負）キャリアは、「正孔」（「電子」）と一般に呼ぶ。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、例えば、オン／オフ比を改善した有機TFTからなる装置に実装され、製造方法も開示する。

【0011】有機TFTは、有機物質層、前記層と接する間隔をあけられる第1及び第2接点（例えば、金電極）、並びに第1及び第2接点の双方とから間隔をあけられて、自身に印加される電圧及び第1と第2接点間の電流により制御に用いられる第3接点手段からなる。層の有機物質は、 $\alpha$ -クアテルチエニレン（ $\alpha$ -quaterthienylene）（ $\alpha$ -4T）、 $\alpha$ -ヘキサチエニレン（ $\alpha$ -hexathienylene）（ $\alpha$ -6T）、 $\alpha$ -オクタチエニレン（ $\alpha$ -octathienylene）（ $\alpha$ -8T）、 $\alpha$ -ペンタチエニレン（ $\alpha$ -pentathienylene）（ $\alpha$ -5T）、 $\alpha$ -ヘプタチエニレン（ $\alpha$ -heptathienylene）（ $\alpha$ -7T）、及び $\alpha$ -ノナチエニレン（ $\alpha$ -nonathienylene）（ $\alpha$ -9T）からなる群より選択され、上記各物質は、末端環の4番又は5番の炭素上の置換基有することができ（これらの化合物は共同で、4から9の整数nを用いて、「 $\alpha$ -nT」として呼ぶ）、前記有機物質層は、既蒸着で又は急速熱アニール（焼きなまし）の後でのいずれでも、 $20^{\circ}\text{C}$ で高々 $5 \times 10^{-8}\text{S}/\text{cm}$ （好ましくは $1 \times 10^{-8}\text{S}/\text{cm}$ 以下）の導電率を有す。有機層物質はここでは、 $\alpha$ -6T又は $\alpha$ -8Tが好ましく、 $\alpha$ -6Tがもっとも好まれる。

【0012】我々は以下のような驚くべき発見をした。例えば、 $\alpha$ -6Tを、非常に低い導電率の活性層からなるTFTをもたらし方法で作製し、蒸着し、この低い導電率の活性層からなるTFTは、かなり改善されたソース／ドレイン電流オン／オフ比を含む、大いに改善した特性を有した。この活性層物質からなるTFTは、本発明の発明者らが共同で出願した名称が「有機薄膜トランジスタからなる装置(Article Comprising an Organic Thin Film Transistor)」である特許出願で記述される、

（2層）TFTの値に相当するオン／オフ比を有する。従って本発明は、必要条件ではないが、単一の有機層を有し、これは「活性」層である（前記活性層上の保護層等は含まれる）。

【0013】さらに本発明は、 $\alpha$ -mT（ $m=4, 6$ 又は8）活性層からなるTFTの製造方法を含む。この方法は基板上に $\alpha$ -mTを供給して、 $\alpha$ -mT層を蒸着する。 $\alpha$ -mTは、有機溶媒で5の位置で脱プロトン化した $\alpha$ -( $m/2$ )チエニルを供給する過程により作り出す。重要なことに、前記の $\alpha$ -mTを作る過程は、 $\alpha$ -mT含有混合物を形成し前記 $\alpha$ -mTを混合物から孤立するように、非ハロゲン化酸化剤と有機溶媒中の前記 $\alpha$ -

6

( $m/2$ )チエニルを接する段階からさらになる。後で詳細に記述するように、「分離」段階は複数のサブステップからなる。

【0014】以下の議論を主に $\alpha$ -6Tに関してするが、上記に定めた群 $\alpha$ -nTの各要素を特定の導電率需要に合わせるため、合成処理してもよい。 $\alpha$ -6Tのような化合物を製造する従来の方法が、Chemical Abstracts, Vol. 114, p. 22, item 186387g (1991)にて開示されている。

【0015】下に詳細で論じるように、本発明の $\alpha$ -6Tは従来の $\alpha$ -6Tと比べて、キャリア濃度に関してだけではなく、物質を特徴づける融点、X線回折パターン、元素解析のような特性において異なる。これらの相違は本発明の活性層物質が、類似する従来の物質と質的に異なる新物質であることを裏付ける。しかしながら我々は、本発明の物質を類似する従来の物質に一般に使われる化学名により呼ぶ。

【0016】例として、本発明の $\alpha$ -6T活性層のTFTは、既蒸着状態で $20^{\circ}\text{C}$ で $10^6$ より大きいオン／オフ比を示す。これは従来の有機TFTにより示されたオン／オフ比よりもかなり高い（例えば $10^2$ の倍数で）。本発明のTFTの例の活性層は、 $20^{\circ}\text{C}$ で少しだけp型であった。

#### 【0017】

【発明の実施の形態】図1は、金属-絶縁体-半導体電界効果トランジスタ(MIS-FET)型の従来の有機TFT10を概略的に示す。ここで符号11~16はそれぞれ、基板、第1電極（例えばソース電極）、第2電極（例えばドレイン電極）、第3電極（ゲート電極）、絶縁体層及び活性層を表す。

【0018】図2が本発明のMIS-FET型デバイスを概略的に示す。トランジスタ20はまた、基板11（例えばコップ、シリコン又はプラスチックの素地）、第1及び第2接点12、13、第3接点14、ゲート誘電体15及び活性層16からなる。トランジスタ20が従来のトランジスタ10と比べて幾何学的に同じことがわかる。しかしながら、このトランジスタ20は、従来の物質とかなり異なる活性層物質からなり、従来の有機TFTと比べて改善された性能をもたらす（例えばかなり高いソース／ドレイン電流のオン／オフ比）。

【0019】図3は、本発明の金属-半導体(MES)-FET型の有機TFTの例を描く。符号31~35はそれぞれ、基板、活性層、第1、第2及び第3接点を表す。

【0020】本発明のMIS-FET型TFTは、 $12\mu\text{m}$ のチャネル長、 $250\mu\text{m}$ のゲート長で、熱的に酸化させられた導電性Si基板上に製造した。酸化物は、ゲート誘電体として機能させ、 $300\text{nm}$ の厚さであった。ゲート領域はSiに金のオーミック接触により接した。金のソース及びドレイン接点は酸化ケイ素上にリソグラ

7

フィーで定められた。有機活性層を次に、室温及び $10^{-6}$  torrの圧力でアセンブリ全体への蒸発により形成した。活性層は50 nmの厚さで、熱処理はしなかった。測定は元の場所(in situ)で、真空でされた。

【0021】図4は、活性層物質( $\alpha$ -6 T)を以下に記述するように準備した上述のTF Tから得られたドレイン電圧に対するドレイン電流の曲線を示す。

【0022】オフ電流(off-current)(ゲート電圧0又は正、ドレイン電圧 $-100$  V)は約 $10^{-11}$  Aであり、オン/オフ比は $10^6$ より大きかった。 $20^\circ$  Cでの既蒸着の $\alpha$ -6 Tが $10^{-8}$  S/cm、(約 $10^{-9}$  S/cm)より下の導電率を有し、かろうじてp型あった(即ち真性半導体であった)、ゲート電圧0~60 Vの曲線でのかなりの重複が認識できる。

【0023】図5が、 $\alpha$ -6 Tが偶然獲得した不純物ドーピングのために幾分より高い導電率(約 $1.4 \times 10^{-8}$  S/cm)であること以外は上述のTF Tと類似する結果を示す。キャリア移動度は $1-2 \times 10^{-2}$  cm<sup>2</sup>/V·sであり、オン/オフ比は20~80 Vのゲート電圧に対して $10^6$ より大きかった。

【0024】上記の比較的な結果から見られるように、物質調合は本発明のTF Tにおいて大変重要である。我々は次に非常に低い導電率の物質を生じさせ、 $20^\circ$  Cで例として $5 \times 10^{-8}$  S/cm以下である $\alpha$ -6 Tを製造する方法を記述する。TF Tでのこの物質の使用は非常に低いオフ電流をもたらし、即ち、とりわけ高いオン/オフ比及びTF Tの良い動的応答の機能をもたらす。近似化合物の $\alpha$ -8 T及び $\alpha$ -4 Tは同様の方法で作られる。

#### 【0025】物質調合

試薬級の $\alpha$ -テルチエニル( $\alpha$ -terthienyl)をこれの3倍の重量のトルエンで溶かし、クロマトグラフィーカラムでこの液の10倍の重量のヘキサンで満たされたシリカゲルに作用させた。 $\alpha$ -テルチエニルをヘキサンで満たされたカラムから溶離し、溶離液は真空中で濃縮した。精製した $\alpha$ -テルチエニル(4.5 g)を、ナトリウムベンゾフェノンケチル(sodium benzophenone ketyl)から蒸留したばかりの400 mlのテトラヒドロフラン(THF:tetrahydrofuran)とともに磁石攪拌棒を備えた丸底フラスコに入れた。フラスコはゴム栓で栓をした。溶液を窒素を用いて浄化し、窒素下で $-70^\circ$  C以下まで冷やした(磁石攪拌を行いながら)。ヘキサン中に2.5 Mのn-ブチルリチウム(n-butyllithium)の7.3 mlを含む注射器を10分かけて針経路で栓を通してフラスコの中に全量注入し、その後の20分で $-70^\circ$  C以下で攪拌した。5番の位置で脱プロトン化された $\alpha$ -テルチエニル、即ち5-lithio- $\alpha$ -テルチエニル(5-lithio- $\alpha$ -terthienyl)の相当量の形成をもたらした。沈殿物が形成した。得られた懸濁液を、例えば試薬級鉄アセチルアセトネート(アセチルアセトン化鉄:ferric acetylaceto-

8

nate)の6.4 gである脱ハロゲン処理をした酸化剤試薬、及び窒素下で $-70^\circ$  C以下に冷やした150 mlのTHFを含む第2の攪拌されたフラスコに管経路で加えた。この低温は加えた後の1時間持続させた。次に混合物を室温まで5~20時間以上かけて暖めた。手順の残りは $\alpha$ -6 Tの分離に向けられた。

【0026】懸濁した固体を真空ろ過により集め、100 mlのエチルエーテル、1% HCl水溶液300 ml、(蒸留)水300 ml、エタノール100 ml及びエーテルの100 mlの順で洗浄し、粗い固体3.5 gを得た。その固体を、1% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液、水、再び水、エタノール、メチルエチルケトン、及びトルエンの各100 mlでさらに洗い、ここですべては沸点の下まで熱せられ、激しく震動させて激しい沸騰を防いだ。沸点が $120^\circ$  C以上の不活性溶媒(例えば、沸騰メジチレン(mesitylene))800 mlを窒素下で1時間用いて、溶解しなかった固体を抽出した。その抽出物は、受けるフラスコで沸騰しているものと同じ溶媒(例えばメジチレン)の蒸気で熱したろうとを通して、沸点下でろ過した。ろ液を室温に冷やし、結晶が得られた。上澄み液は吸引ろ過により結晶から分離し、溶解しなかった固体はさらに抽出するのに用いた。総量1.5 gの結晶を得た。このように作った結晶の200~300 mgの部分を、直径5 cmで6~12 cmの高さで測定するガラス昇華器の底に置いた。その物質は、 $10^{-4}$  torrで約 $300^\circ$  Cでの加熱により1 cm以上ガラス管に沿って昇華した。真空中で室温まで冷やした後、昇華物質をガラス束管からこすり取った。

【0027】 $\alpha$ -6 Tを製造する上述の方法は産出物質にかなり影響する特徴を有する。その1つとして、例えば鉄アセチルアセトネートである脱ハロゲン処理をした酸化剤の使用がある。我々は従来の $\alpha$ -6 T(例えば塩化銅から作った $\alpha$ -6 T)がかなりの量の塩素(典型的には0.1~1重量%)を有するという驚くべき観測をした。我々の知識によれば、この望ましくない構成要素の存在は今まで知られていなく、本発明の $\alpha$ -6 Tからのハロゲンの不在(塩素又は他のハロゲンが0.1重量%未満、好ましくは0.05重量%未満)は低い導電率や高移動度の達成に重要である。この製造方法による $\alpha$ -6 Tは従って元素分析で従来の $\alpha$ -6 Tと異なる。

【0028】また好ましい $\alpha$ -6 Tを製造する方法は、 $120^\circ$  Cより大きい沸点の不活性溶媒(例えば、メジチレン)を用いて固体を抽出する段階と、その抽出物を結晶化することにより $\alpha$ -6 Tを分離する段階からさらになる。本方法は、(前もって洗われた)粗の固体産生物を多段階過程で洗浄する段階と、その洗浄固体産生物を、典型的には1 cm以上である相当な距離昇華させる段階とからさらになる。

【0029】我々は上述の方法で作られた $\alpha$ -6 Tが、従来報告された $\alpha$ -6 Tの融点の $280 \sim 307^\circ$  Cの範

囲の融点とはかなり違う融点を有するという驚くべき発見をした。具体的には、窒素下で差分走査熱量測定を用いて、本発明の $\alpha$ -6 Tの融点が、図8で示すように、約313°Cであるのが分かった。

【0030】さらに、図6と図7にそれぞれ示すように、 $\alpha$ -6 TのX線回折パターンの本発明のものと出版された従来のものとの間のかかなりの相違が生じるのを見いだした。前者は本発明の $\alpha$ -6 Tで、後者は従来の $\alpha$ -6 Tの文献の回折パターンである。ビー・セルベット(B. Servet)他著の論文、Advanced Materials, Vol. 5 (6), (1993)、461ページ、を見るとよい。

【0031】一般的に言って、本発明の物質はより多くより鋭いX線ピークを有する。具体的には、従来技術(上記のビー・セルベット(B. Servet)他著の論文を見るとよい)の約20°と約22.5°のピークは、それぞれ本発明の $\alpha$ -6 Tにおいては少なくとも2つのピークに分解されている。

【0032】上述の観測は本発明の $\alpha$ -6 Tが従来の $\alpha$ -6 Tよりも、安定し密集し整然とした結晶構造の蒸着フィルムを可能とすることを指示する。実際、電子顕微鏡により、本発明の $\alpha$ -6 Tの既蒸着の膜が(室温で基板上に蒸着された)、異方性を有する100~200 nmの長さの大きな板状体からなることができ、これらは相互に結合していることを確認した。このことは類似方法で蒸着したお互い分離される従来の $\alpha$ -6 T膜とは対照的である(ビー・セルベット(B. Servet)他著、Chemistry of Materials, Vol. 6, (1994)、1809ページを見るとよい)。これらの構造上の差はキャリア移動度の相違に反映する。本発明の $\alpha$ -6 T膜は約 $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ の移動度を有することができ、上述の従来の物質が $2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ だけの移動度を有することと対照的である。

【0033】上述の改善された特性はデバイス性能の改善、例えばソース/ドレイン電流の高いオン/オフ比の達成、に重要である。特に、高いハロゲン含量の活性層物質が比較的低いキャリア移動度を有する傾向があるので、0.1重量%より下(好ましくは0.05重量%より下)のハロゲン含有量は本発明の活性層物質の重要な点である。

【0034】上述の $\alpha$ -6 Tを製造する方法は例であり変更は可能である。例を挙げると、メジチレンの極性と類似する代替の不活性溶媒(例えばキシレン)が、 $n$ -ブチルリチウムの代わりに他の金属-アルキル試薬(例えば、 $sec$ -ブチルリチウム( $sec$ -butyllithium))が、他の脱ハロゲン処理酸化剤(例えば鉄トリフルオロ-アセチルアセトネート(トリフルオロ-アセチルアセトン化鉄:ferric trifluoro-acetylacetonate)、マンガン(II)アセチルアセトネート(manganese (III) acetylacetonate))が使われる。さらに、本方法は $\alpha$ -6 Tの合成に限定されず、自明な変更(例えば出発物質並びに溶

媒、昇華温度と圧力の量及び温度)をして、 $\alpha$ -4 Tと $\alpha$ -8 Tの調合、及び $\alpha$ -4 Tや $\alpha$ -8 Tの $\alpha$ -6 Tを端置換した誘導体のような近似化合物の調合に適用され、さらに、少なくとも本方法の純度向上の点は、自明な変更(例えば適切な極性と沸点の溶媒の使用、昇華の温度と圧力)をして、 $\alpha$ -5 T、 $\alpha$ -7 T及び $\alpha$ -9 T並びにこれらの4又は5位置が置換した誘導体のような他の近似化合物に適用できる。

【0035】上述のように作られた $\alpha$ -6 Tの適当な量(例えば50 mg)が従来の蒸発器(エバポレータ)システムの中で従来のタングステンボートの中に置いた。蒸発チャンバの底圧力は約 $10^{-7} \text{ torr}$ であった。ボートは約300°Cに暖め、厚さ50 nmの $\alpha$ -6 Tフィルムが室温で適当な基板上に一樣に蒸着した。既蒸着物質は、典型的には100 nm程度の平均粒径である多結晶である。

【0036】既蒸着の $\alpha$ -n Tの適当な熱処理が層の形態を変え、デバイス特性をさらに改善できることを発見した。具体的には、例えば $\alpha$ -6 Tである既蒸着膜の急速熱アニール(RTA:rapid thermal annealing)により、平均粒径を意図するTFTのチャネル長(典型的には4~12  $\mu\text{m}$ )以上になるほどに物質の粒径を増やせることを発見した。この場合、活性層は単結晶層のように振る舞う。

【0037】融点(例えば295~315°C)に近い温度で(わずかに上の温度でも良い)、短期間(典型的には10秒未満、例えば1秒)既蒸着の $\alpha$ -6 T薄膜をアニールして、約2  $\mu\text{m}$ より大きい平均粒径、例えば5~100  $\mu\text{m}$ の範囲、の増加をもたらした。望ましくはアニールは、例えば $\text{N}_2$ の不活性雰囲気です。いかなる適当な熱ソース(例えば受容器に焦点を合わせたハロゲンランプの傾斜、又は黒鉛ストリップヒータ)が使われる。他の $\alpha$ -n Tの形態がまた、適当なRTAにより改善できる。

【0038】さらに、我々は既蒸着の $p$ 型 $\alpha$ -6 T膜のRTAが、導電率の相当な減少をもたらし、結果的にオン/オフ比を増加することを発見した。例えば、既蒸着の $\alpha$ -6 T層は約 $10^{-6} \text{ S/cm}$ の導電率を示した。 $\text{N}_2$ でのRTA(296°Cで1秒)の後、層は $0.7 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ の導電率を示した。他の $\alpha$ -n Tの群の要素も類似の導電率減少を示すと思われる。

【0039】本発明のTFTは、望まれる低い導電率の $\alpha$ -n Tが使われて、実質的に類似する従来のTFTと同じ方法で作られる。例の基板の例として、ガラス、MYLAR(登録商標)若しくはKAPTONG(登録商標)のような合成樹脂、又は( $\text{SiO}_2$ 又は他の絶縁体でコートされた)Siがある。活性層物質を守る被覆材の使用が考えられる。

【0040】本発明のトランジスタは離散的なデバイスとして用いることができるが、典型的には本発明のトラ

11

ンジスタの多数からなる集積回路で使われ、従来の半導体デバイス、デバイスを相互に結び付ける導体、並びにデバイスにエネルギーを与え、回路へ入力信号を送り、及びまた出力信号をそこから受信する手段と組合わさることが考えられる。

【0041】本発明のトランジスタは機能上従来の半導体TFTが現在使われるのと同じ方法で、液晶表示器で電流スイッチとして用いられる。これは、ジェイ・カニッキ編の本、「アモルファスと微結晶デバイス (Amorphous and Microcrystalline Devices)」 (Artech House出版, Boston (1991)) の102ページの図に基づいている図9で概略的に示される。図9には、活性マトリクス液晶表示器の回線図の例の重要な点を示す。ここでトランジスタ101は本発明のTFTであり、回路の残りは従来技術である。符号102が液晶、符号103～105が信号線、ゲート線及び共通電極をそれぞれ示す。ビデオ信号及びゲートパルスをまた概略的に示す。

【0042】

【発明の効果】以上のように、本発明の有機薄膜トランジスタは改善した特性 (例えば20°Cで10<sup>5</sup>より大きいオン/オフ比) を有し、改善したトランジスタは低い導電率 (20°Cで5×10<sup>-8</sup>S/cm以下で、好ましくは10<sup>-8</sup>又は10<sup>-9</sup>S/cm以下) の有機活性層 (16) からなり、このような物質を作る方法が開示される。急速熱アニールは有益な結果を有する。望ましい物質はα-ヘキサチエニレンである (α-6T)。改善されたトランジスタは、例えば活性液晶表示器及びメモリに用いることができ、有機TFTのソース/ドレイン電流の改善したオン/オフ比を有するデバイスが提供される。

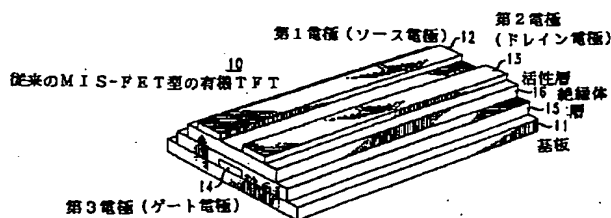
【図面の簡単な説明】

【図1】従来技術のTFTの斜視図である。

【図2】本発明のTFTの例の断面図である。

【図3】本発明のTFTの例の断面図である。

【図1】



12

【図4】導電率が幾分異なる本発明の2つのTFTのドレイン電圧に対するドレイン電流のデータのグラフ図である。

【図5】導電率が幾分異なる本発明の2つのTFTのドレイン電圧に対するドレイン電流のデータのグラフ図である。

【図6】本発明のα-6TのX線回折パターン図である。

【図7】従来技術のα-6TのX線回折パターン図である。

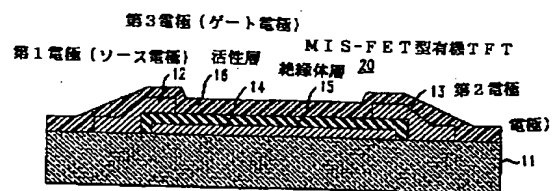
【図8】本発明のα-6Tの差分走査熱量測定データの温度に対する熱流のグラフ図である。

【図9】本発明のTFTからなる活性マトリクス液晶表示器の中の駆動回路を示す。

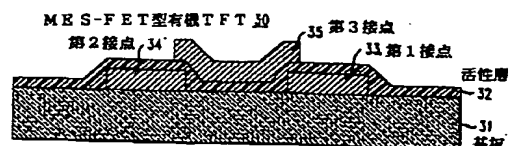
【符号の説明】

- 10 従来のMIS-FET型の有機TFT
- 11 基板
- 12 第1電極 (ソース電極)
- 13 第2電極 (ドレイン電極)
- 14 第3電極 (ゲート電極)
- 15 絶縁体層
- 16 活性層
- 20 MIS-FET型有機TFT
- 30 MES-FET型有機TFT
- 31 基板
- 32 活性層
- 33 第1接点
- 34 第2接点
- 35 第3接点
- 101 トランジスタ
- 102 液晶
- 103 信号線
- 104 ゲート線
- 105 共通電極

【図2】

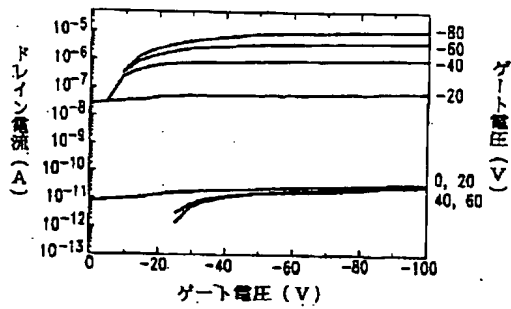


【図3】

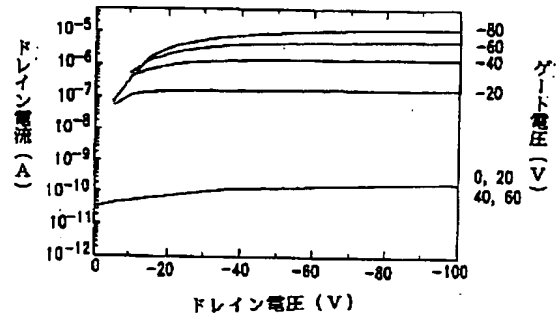




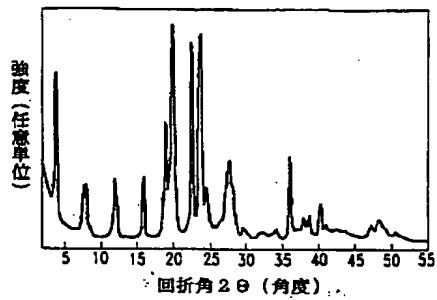
【図4】



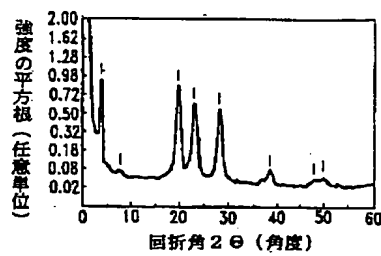
【図5】



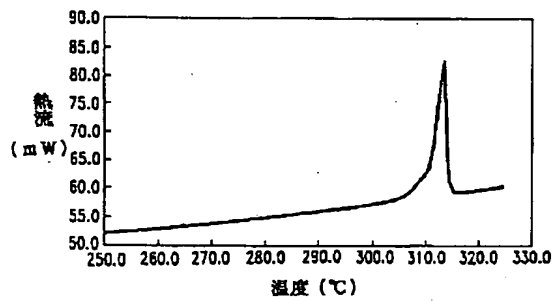
【図6】



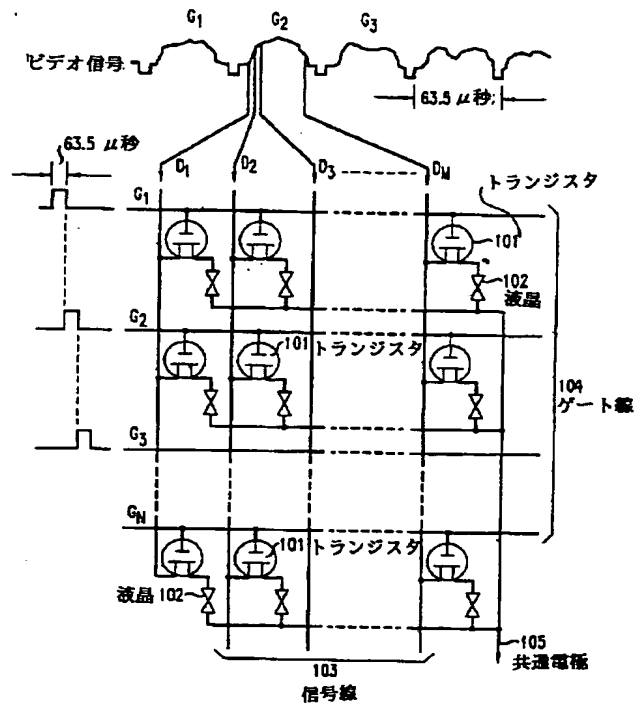
【図7】



【図8】



【図9】



15

フロントページの続き

- (72)発明者     ハワード エダン カッツ  
                  アメリカ合衆国, 07901 ニュージャ  
                  ジー, サミット, バトラー パークウェ  
                  イ 135
- (72)発明者     ルイザ トーシ  
                  アメリカ合衆国, 07974 ニュージャ  
                  ジー, マーレイ ヒル, エタン ドライ  
                  ブ 48, アパートメント 1エー

16

- (56)参考文献     G. Horowitz et al., "Organic Thin-Film Transistors Using  $\Delta$ II $\nabla$ -Conjugated Oligomers: Influence of the Chain Length", JOURNAL OF MOLECULAR ELECTRONICS, 1991, Vol. 7, p. 85-89
- Juzo Nakayama et al., "Preparation of Oligomers", HETEROCYCLES, 1988, Vol. 27, No. 7, p. 1731-1754

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)

H01L 51/00

H01L 29/786

H01L 21/336

CAPLUS (STN)